

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09000929
PUBLICATION DATE : 07-01-97

APPLICATION DATE : 10-06-95
APPLICATION NUMBER : 07168296

APPLICANT : COSMO OIL CO LTD;

INVENTOR : USUI ICHIJ;

INT.CL. : B01J 23/88 B01J 35/02 C10G 45/08 C10G 45/12

TITLE : CATALYST FOR HYDRODESULFURIZATION OF LIGHT OIL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject catalyst capable of effectively removing even sulfur compds. hard to remove in a deep desulfurization region.

CONSTITUTION: Cobalt and/or nickel and molybdenum are carried on an inorg. oxide carrier by 1-10wt.% (expressed in terms of oxides) and 10-25wt.% (expressed in terms of oxide) respectively based on the amt. of the resultant catalyst and tungsten is further carried by such an amt. as to regulate the weight ratio of tungsten to molybdenum to 0.01-0.2 (expressed in terms of oxides). The average pore diameter of the resultant catalyst is 60-90 μ .

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-929

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/88			B 0 1 J 23/88	M
35/02			35/02	H
C 1 0 G 45/08		9547-4H	C 1 0 G 45/08	A
45/12		9547-4H	45/12	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-168296	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月10日	(71) 出願人	000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
		(72) 発明者	渡辺 克哉 埼玉県幸手市権現堂1134-2
		(72) 発明者	出井 一夫 栃木県下都賀郡大平町上高島294
		(72) 発明者	鈴木 悦夫 群馬県邑楽郡明和村大字新里689-8
		(74) 代理人	弁理士 久保田 千賀志 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽油の水素化脱硫触媒

(57) 【要約】

【目的】 深度脱硫領域において難脱硫性とされる硫黄化合物をも効果的に除去することができる軽油の水素化脱硫触媒を提供する。

【構成】 無機酸化物担体上に、触媒基準で、コバルトおよびニッケルのうちの一方または双方を酸化物換算で1～10重量%、モリブデンを酸化物換算で10～25重量%、およびタングステンとモリブデンの重量比が酸化物換算で0.01～0.2となるようにタングステンを担持し、かつ触媒の平均細孔径が60～90Åである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸化物担体上に、触媒基準で、コバルトおよびニッケルのうち的一方または双方を酸化物換算で1~10重量%、モリブデンを酸化物換算で10~25重量%、およびタングステンとモリブデンの重量比が酸化物換算で0.01~0.2となるようにタングステンを担持し、かつ触媒の平均細孔径が60~90Åであることを特徴とする軽油の水素化脱硫触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、深度脱硫領域において難脱硫性とされる硫黄化合物をも効果的に除去することができる軽油の水素化脱硫触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化水素油は一般に硫黄化合物を含み、それらの油を燃料として使用した場合には、硫黄化合物中に存在する硫黄が硫黄化合物に転化し大気中に排出される。したがって、燃焼した場合の大気汚染を考慮すれば、炭化水素油中の硫黄含有量は、できる限り少ないことが望ましい。硫黄含有量の低減は、炭化水素油を接触水素化脱硫することによって達成することができる。

【0003】また、環境問題から商品軽油中に含まれる硫黄分に対する規制がより厳しくなる（従来の0.2wt%から0.05wt%に規制される）のに伴い、一層の深度脱硫が要求されており、この領域において難脱硫性物質とされる4-MDBT（4メチルジベンゾチオフェン）や4,6-DMDBT（4,6ジメチルジベンゾチオフェン）が中心となった難脱硫性物質の処理が必要となっている。

【0004】このような深度脱硫を意図した水素化脱硫に使用されている触媒は、周期律表第Ⅵ族（以下、「第6族」と記す）金属と周期律表第Ⅷ族（以下、「第8族」と記す）金属を活性金属とし、アルミナ、マグネシア、シリカ等の酸化物担体上に担持した触媒であり、一般に、第6族金属としてはMoが用いられ、第8族金属としてはCoやNiが用いられている。さらに、この触媒の活性向上のために、燐、ホウ素等の添加が報告されている（特開昭52-13503）。

【0005】なお、炭化水素油の水素化脱硫としての第6族、第8族の組合せ系触媒にタングステンを混入させる技術が報告されている（Applied Catalysis A: General 109（1994）195~210）が、この技術は、重質油の脱アスファルテンを主目的としたものであって、軽油の深度脱硫、さらには難脱硫性物質の脱硫を目的としたものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、深度脱硫領域において優れた脱硫活性を有する、軽油の水素化脱硫触媒を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために検討を重ねた結果、（1）タングステンが難脱硫性硫黄化合物の水素化に効力を発揮することに着目し、従来の第6族-第8族の組合せ系の水素化脱硫触媒であるコバルト-モリブデン触媒あるいはニッケル-モリブデン触媒に、タングステンをモリブデンに対して特定の割合で担持させたところ、特定の平均細孔径を有するものが深度脱硫領域において難脱硫性硫黄化合物をも効果的に除去し得ること、（2）この水素化脱硫は、4-MDBT、4,6-DMDBTなどの難脱硫性物質を部分核水素化して、効果的に除去するものであること、の知見を得、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、無機酸化物担体上に、触媒基準で、コバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方を酸化物換算で1~10重量%、モリブデンを酸化物換算で10~25重量%、およびタングステンとモリブデンの重量比が酸化物換算で0.01~0.2となるようにタングステンを担持し、かつ触媒の平均細孔径が60~90Åであることを特徴とする軽油の水素化脱硫触媒を要旨とする。

【0009】本発明の触媒の担体は、結晶性無機酸化物である。この無機酸化物としては、種々のものが使用でき、例えば、シリカ、アルミナ、ボリア、マグネシア、チタニア、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア、シリカ-ボリア、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-クロミア、チタニア-ジルコニア、シリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア、シリカ-マグネシア-ジルコニアなどであり、これらは単独で、あるいは2種以上を組合せて使用することができる。

【0010】これらの無機酸化物のうち、好ましいものとしては、アルミナ、シリカ-アルミナ、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-ジルコニアが挙げられ、特に好ましくは γ -アルミナである。

【0011】上記の担体（あるいは、上記の担体からなる本発明の触媒）には、モンモリロナイト、カオリン、ハロサイト、ベントナイト、アダバルサイト、ボーキサイト、カオリナイト、ナクライト、アノキサイトなどの粘土鉱物を1種以上含ませてもよい。

【0012】これらの無機酸化物からなる担体の比表面積は、特に限定されるものではないが、250m²/g以上が好ましい。担体の細孔容積も、特に限定されるものではないが、0.4~1.2cc/gが好ましい。担体の平均細孔径も、特に限定されるものではないが、本発明の触媒の平均細孔径を60~90Åとする上で、50~130Åのものを使用することが好ましい。

【0013】本発明の触媒は、上記の担体に、コバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方と、モリブデ

ンと、タングステンとを、それぞれ特定量で担持させたものである。

【0014】コバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方の担持量は、触媒基準で、酸化物換算で、1～10重量%、好ましくは3～7重量%である。コバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方が、1重量%未満であると、水素化脱硫活性が発現せず、10重量%より多くても、それに見合う該活性の向上は得られず、経済的に不利となる。

【0015】モリブデンの担持量は、10～25重量%、好ましくは15～20重量%である。モリブデンが10重量%より少ないと、活性点として働くモリブデンの絶対量が少なくなりすぎて、水素化脱硫活性が発現せず、25重量%より多いと、金属モリブデンの凝集が起こり、逆に活性点の数が減少して、水素化脱硫活性が低下してしまう。

【0016】タングステンの担持量は、タングステンと上記のモリブデンとの重量比が、 $WO_3 : MoO_3 = 0.01 : 1 \sim 0.20 : 1$ 、好ましくは $0.02 : 1 \sim 0.1 : 1$ 、さらに好ましくは $0.04 : 1 \sim 0.07 : 1$ となるような量とする。 $WO_3 : MoO_3$ 重量比（以下、単に「比」と記す）が0.01より少ないと、前記した難脱硫性物質の核水素化活性が発現せず、モリブデンとタングステンの重量比が0.2より多いと、担持するタングステンの量が多すぎて、上記のモリブデンの場合と同様に金属タングステンの凝集が起こり、活性点の数が減少して、水素化脱硫における難脱硫性物質の除去効率が低下してしまう。

【0017】これらコバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方、モリブデン、タングステンを上記の無機酸化物担体への担持方法あるいは担持順序は、特に限定されるものではない。例えば、(1) 先ずモリブデン塩溶液の含浸担持、次いでコバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方の塩溶液の含浸担持、その後にタングステン塩溶液の含浸担持でもよいし、(2) 先ずモリブデン塩溶液の含浸担持、次いでタングステン塩溶液の含浸担持、その後にコバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方の塩溶液の含浸担持でもよいし、

(3) 先ずタングステン塩溶液の含浸担持、次いでモリブデン塩溶液の含浸担持、その後にコバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方の塩溶液の含浸担持でもよいし、(4) 先ずモリブデン塩溶液とタングステン塩溶液とを同時に含浸担持させ、次いでコバルトおよびニッケルの双方またはいずれか一方の塩溶液を含浸担持させてもよい。

【0018】これらの含浸の後、乾燥焼成すれば本発明の触媒となるが、このとき上記の各溶液の含浸を複数回に分けて上記の担持量となるように各活性成分を担持させる場合において、各含浸工程間に、乾燥焼成工程を設けてもよい。

【0019】上記の含浸法により各活性成分を担持させる場合、コバルトあるいはニッケルの塩としては種々のものが使用でき、例えば、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸鉛、磷酸塩などを挙げることができ、これらの塩は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組合せて使用することができる。

【0020】モリブデンの塩としても種々のものが使用でき、例えば、モリブデン酸アンモニウム（ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ）、モリブドリン酸（ $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot 30H_2O$ ）、酸化モリブデン（ MoO_3 ）などが挙げられ、これらの塩は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組合せて使用することができる。

【0021】タングステンの塩としても種々のものが使用でき、例えば、パラタングステン酸アンモニウム（ $(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$ ）、メタタングステン酸アンモニウム（ $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ ）、タングステン酸（ H_2WO_4 ）、タングストリン酸（ $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot 30H_2O$ ）などが挙げられ、これらの塩は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組合せて使用することができる。

【0022】モリブデンの塩と、タングステンの塩と、コバルトあるいはニッケルの塩とを溶解させる溶媒としては、特に限定されるものではなく、種々のものを使用することができ、例えば、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、芳香族類などが挙げられ、好ましくは、水、アセトン、メタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、ヘキサノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどであり、特に好ましくは水である。

【0023】モリブデンの塩、タングステンの塩、コバルトあるいはニッケルの塩の各溶液を構成する各活性成分の配合割合（すなわち、各溶液の濃度）は、特に限定するものではないが、含浸操作および乾燥焼成操作の容易性を考慮すれば、これら各々の含浸操作における溶媒の量を、担体100gに対して、50～150g、好ましくは70～90gとする（含浸を複数回に分け、各含浸工程間に乾燥焼成工程を設ける場合には、各含浸工程および各乾燥焼成工程における溶媒の量を、この量とする）ことが適していることから、この溶媒量を考慮して、各活性成分が、焼成後の触媒に対して、前述した酸化物換算の量となるような割合とすればよい。

【0024】上記各溶液を含浸させる際の各含浸条件は、特に限定しないが、通常は、温度は10～100℃、好ましくは10～50℃、さらに好ましくは15～30℃とすることが適している。このとき、攪拌を伴うことが好ましい。時間（含浸を複数回に分ける場合には、各含浸工程の時間）は、通常は、15分～3時間、好ましくは20分～2時間、さらに好ましくは30分～

1時間が適している。

【0025】本発明の触媒は、上記の条件において上記各溶液の含浸操作（含浸を複数回に分け、各含浸工程間に乾燥焼成工程を設ける場合には、全含浸工程および全乾燥焼成工程）を行って各活性成分を担持した担体を、さらに乾燥、焼成して製造される。

【0026】このときの乾燥（含浸を複数回に分け、各含浸工程間に乾燥焼成工程を設ける場合の、各乾燥も含む）は、風乾、熱風乾燥、加熱乾燥、凍結乾燥などの種々の乾燥方法により行うことができる。

【0027】焼成（含浸を複数回に分け、各含浸工程間に乾燥焼成工程を設ける場合の、各焼成も含む）の際の温度は、400～500℃、好ましくは450～500℃が適しており、時間（含浸を複数回に分け、各含浸工程間に乾燥焼成工程を設ける場合には、各焼成工程の時間）は、2～10時間、好ましくは3～5時間が適している。

【0028】以上のようにして調製される本発明の触媒において、比表面積および細孔容積は、触媒として機能することができれば特に限定されるものではないが、難脱硫性物質を効果的に除去するためには、比表面積は200m²/g以上、細孔容積は0.4～1.2cc/gが好ましい。

【0029】平均細孔径は、60～90Å、好ましくは70～80Åとする。平均細孔径が60Å未満であると、反応物質が細孔内に拡散し難く、したがって難脱硫性物質の核水素化反応が効果的に生じないばかりか、触媒として機能させるのに必要な物性（比表面積、細孔容積）を得ようとすると、機械的強度が不足するなど、製造上困難な問題が発生する。

【0030】90Åより大きいと、細孔内への反応物質の拡散性は良いものの、触媒の有効表面積が小さくなるので、やはり難脱硫性物質の除去が困難となる。より詳細には、深度脱硫反応を行う場合は、生成軽油の色相を悪化させずに、硫黄分を所定レベル以下まで減少させることが重要であるため、液空間速度を低くした運転を行うことが多い。この場合には、接触時間が長くなるので、平均細孔径が90Åよりも大きい触媒を使用して反応物質の拡散性を良くする必要はなくなるばかりか、逆に平均細孔径が90Åより大きい触媒を使用すると、細孔内に拡散した反応物質と反応表面との接触効果が低下して、活性の向上が認められなくなる。

【0031】また、触媒の細孔径分布（すなわち、平均細孔径±15Åの細孔径を有する細孔の割合）は、70%以上、好ましくは80%以上が適している。細孔径分布の値が小さく、分布曲線がブロードであると、平均細孔径が理想的な値であっても、反応に有効な細孔の数が相対的に少なくなってしまう、高活性な触媒が期待できない。

【0032】本発明の触媒の形状は、特に限定されるも

のではなく、通常の触媒形状に用いられる種々の形状にすることができ、例えば、四葉型や円柱形などを使用することができる。本発明の触媒の大きさは、通常、1/10～1/22インチが適している。

【0033】本発明の触媒は、公知の触媒あるいは公知の無機質酸化物担体と混合して使用してもよい。

【0034】本発明の触媒を使用して水素化脱硫できる原料油としては、原油の常圧蒸留で得られる直留軽油、あるいは接触分解装置から生成する分解軽油、減圧蒸留で得られる減圧軽油などが挙げられ、一般性状的には、沸点が150～600℃、好ましくは200～400℃、硫黄分量が3重量%以下、好ましくは2.5重量%以下、密度（15℃）が0.94g/cm³以下のものが好適である。

【0035】本発明の触媒を、商業規模での接触水素化処理による脱硫装置に使用する場合においては、固定床、移動床または流動床として使用し、ここに脱硫すべき軽油を導入し、高温、高圧（相当の水素分圧）下で、所望の脱硫を行う。最も、一般的には、触媒を固定床として維持し、軽油が該固定床を下方に通過するようにする。触媒は、単独の反応器で使用することもでき、さらに連続した幾つかの反応器で使用することもできる。特に、原料油が比較的重質の軽油の場合には、多段反応器を使用するのが好ましい。

【0036】反応の好ましい例としては、軽油を、温度が約200～500℃、より好ましくは約250～400℃で、液空間速度が約0.05～5.0hr⁻¹、より好ましくは約0.1～4.0hr⁻¹で、水素分圧が約10～200kg/cm²G、より好ましくは約30～100kg/cm²Gで、触媒と接触させる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は、これらによって何ら限定されるものではない。

【0038】実施例1

三角フラスコ中で、モリブデン酸アンモニウム32.7gを水75gに溶解させ、さらにモリブデン酸アンモニウムが完全に溶解するまでアンモニア水を加えて攪拌し、モリブデン酸アンモニウムの水溶液を調製した。

【0039】別の三角フラスコ中で、硝酸コバルト26gを水75gに溶解させ、攪拌し、硝酸コバルトの水溶液を調製した。

【0040】さらに別の三角フラスコ中で、本実施例の最終製品である触媒中のWO₃/MoO₃比が0.05になるように、メタタングステン酸アンモニウム2.6gを水75gに溶解させ、攪拌し、メタタングステン酸アンモニウムの水溶液を調製した。

【0041】上記のモリブデン酸アンモニウム水溶液を、ナス型フラスコ中で、比表面積336m²/g、細孔容積0.71cc/g、平均細孔径85Åのγ-アル

ミナ担体100gに含浸した。含浸温度は、常温とし、含浸時間は1時間とした。この後、乾燥(風乾)し、マッフル炉中で500℃にて4時間焼成を行い、1段目の含浸担持(モリブデン塩溶液の含浸担持)を終了した。

【0042】1段目の含浸担持終了後の触媒に、ナス型フラスコ中で、硝酸コバルト水溶液を、1段目の含浸操作と同様の条件で含浸し、1段目の乾燥焼成と同様の条件で乾燥焼成し、2段目の含浸担持(コバルト塩溶液の含浸担持)を終了した。

【0043】2段目の含浸担持終了後の触媒に、ナス型フラスコ中で、メタタングステン酸アンモニウム水溶液を1段目の含浸操作と同様の条件で含浸し、1段目の乾燥焼成と同様の条件で乾燥焼成し、3段目の含浸担持(タングステン塩溶液の含浸担持)を終了し、触媒Aを調製した。

【0044】実施例2

2段目の含浸担持の硝酸コバルト26gに代えて硝酸ニッケル26gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Bを調製した。

【0045】実施例3

1段目の含浸担持のモリブデン酸アンモニウム32.7gに代えて16.3gを用い、2段目の含浸担持の硝酸コバルトに代えて WO_3/MoO_3 比が0.02になるようにタングステン酸0.236gを使用し、これが完全に溶解するまでアンモニア水を加えた水溶液を用い、3段目の含浸担持のメタタングステン酸アンモニウムに代えて硝酸コバルト26gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Cを調製した。

【0046】実施例4

1段目の含浸担持のモリブデン酸アンモニウムに代えてタングストリン酸6.47gを用い、2段目の含浸担持の硝酸コバルトに代えて WO_3/MoO_3 比が0.02になるようにモリブデン酸アンモニウム40.9gを用い、3段目の含浸担持のメタタングステン酸に代えて硝酸コバルト26gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Dを調製した。

【0047】実施例5

三角フラスコ中で、 WO_3/MoO_3 比が0.03になるようにモリブデン酸アンモニウム32.7gとパラタングステン酸アンモニウム0.97gを水75gに溶解させ、これらのモリブデン酸アンモニウムとパラタングステン酸アンモニウムとが完全に溶解するまでアンモニウム水を加え、攪拌して、パラタングステン酸アンモニウムおよびモリブデン酸アンモニウムの混合水溶液を調製した。

【0048】別の三角フラスコ中で、硝酸コバルト26gを水75gに溶解させ、攪拌して硝酸コバルトの水溶液を調製した。

【0049】ナス型フラスコ中で、上記のパラタングステン酸アンモニウムおよびモリブデン酸アンモニウムの

混合水溶液を、実施例1で用いた担体と同じγ-アルミナ担体100gに、実施例1と同じ条件にて含浸・乾燥焼成し、1段目の含浸担持(タングステン塩およびモリブデン塩の含浸担持)を行った。

【0050】1段目の含浸担持終了後の触媒に、ナス型フラスコ中で、上記の硝酸コバルト水溶液を、1段目の含浸操作と同様の条件で含浸し、1段目の乾燥焼成と同様の条件で乾燥焼成し、2段目の含浸担持(コバルト塩溶液の含浸担持)を終了し、触媒Eを調製した。

【0051】実施例6

1段目の含浸担持のパラタングステン酸アンモニウム0.97gに代えて WO_3/MoO_3 比が0.07になるようにメタタングステン酸アンモニウム3.8gを用いた以外は、実施例5と同様の方法で触媒Fを調製した。

【0052】実施例7

1段目の含浸担持のモリブデン酸アンモニウム32.7gを24.5gに代えて WO_3/MoO_3 比が0.07になるようにした以外は、実施例1と同様の方法で触媒Gを調製した。

【0053】実施例8

2段目の含浸担持の硝酸コバルト26gに代えて硝酸コバルト13gと硝酸ニッケル13gとを用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Hを調製した。

【0054】実施例9

比表面積が $358\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.54\text{cc}/\text{g}$ 、平均細孔径 53\AA のγ-アルミナ担体を用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Iを調製した。

【0055】実施例10

比表面積が $241\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.75\text{cc}/\text{g}$ 、平均細孔径 92\AA のγ-アルミナ担体を用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Jを調製した。

【0056】比較例1

3段目の含浸担持を行わない以外は、実施例1と同様の方法で触媒Kを調製した。

【0057】比較例2

2段目の含浸担持のモリブデン酸アンモニウム32.7gに代えて13.1gを用い、3段目の含浸担持のメタタングステン酸アンモニウム2.6gに代えて WO_3/MoO_3 比が0.05になるように0.92gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Lを調製した。

【0058】比較例3

2段目の含浸担持のモリブデン酸アンモニウム32.7gに代えて49.1gを用い、3段目の含浸担持のメタタングステン酸アンモニウム2.6gに代えて WO_3/MoO_3 比が0.05になるように4.7gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒Mを調製した。

【0059】比較例4

3段目の含浸担持のメタタングステン酸アンモニウム2.6gに代えて WO_3/MoO_3 比が0.005になるように0.27gを用いた以外は、実施例1と同様の方

法で行い触媒Nを調製した。

【0060】比較例5

3段目の含浸担持のメタタングステン酸アンモニウム
2.6gに代えて WO_3/MoO_3 比が0.25になるよ
うに14.0g用いた以外は、実施例1と同様の方法で
行い触媒Oを調製した。

【0061】比較例6

比表面積が $190\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.71\text{cc}/\text{g}$ 、平均細孔径 101\AA の γ -アルミナ担体を用いた以
外は、実施例1と同様の方法で触媒Pを調製した。

【0062】実施例1～8および比較例1～6で調製し
た触媒A～Pの組成を表1に、性状を表2に示す。

【0063】

【表1】

実施例	(重量%)				WO_3/MoO_3	触媒名
	CoO_3	NiO	MoO_3	WO_3		
1	5		20	1	0.05	A
2		5	20	1	0.05	B
3	5		10	0.2	0.02	C
4	5		25	3.8	0.15	D
5	5		20	0.6	0.03	E
6	5		20	1.4	0.07	F
7	5		15	1	0.07	G
8	2.5	2.5	20	1	0.05	H
9	5		20	1	0.05	I
10	5		20	1	0.05	J
比較例						
1	5		20			K
2	5		8	0.4	0.05	L
3	5		30	1.5	0.05	M
4	5		20	0.1	0.005	N
5	5		20	5	0.25	O
6	5		20	1	0.05	P

【0064】

【表2】

実施例	比表面積 m ² /g	細孔容積 cc/g	平均細孔径 Å	細孔分布 %	触媒名
1	262	0.52	76	86	A
2	263	0.53	77	81	B
3	276	0.55	79	80	C
4	255	0.49	74	82	D
5	265	0.52	75	87	E
6	240	0.50	73	86	F
7	268	0.54	76	79	G
8	256	0.51	76	80	H
9	280	0.48	63	85	I
10	201	0.69	86	78	J
比較例					
1	264	0.56	75	78	K
2	278	0.55	78	74	L
3	232	0.48	76	82	M
4	267	0.51	77	76	N
5	222	0.43	72	77	O
6	150	0.68	94	62	P

【0065】以上の実施例1～8および比較例1～6で調製した触媒A～Pを用いて、軽油の水素化脱硫反応を、表2に示す反応条件で行った。

【0066】
【表3】

原料油：LGO：比重（15/4℃）：0.851	
硫黄分：1.35重量%	
DBT	：521wtppm
4-MDBT	：374wtppm
4,6-DMDBT	：240wtppm
窒素分：20wtppm	
粘度（@30℃）：5.499cst	
反応条件：反応温度：340℃	
反応圧力：35kg/cm ²	
液空間速度：1.5hr ⁻¹	
装置：固定床方式による高圧流通式反応装置	
触媒の前処理条件：圧力：35kg/cm ²	
雰囲気：硫化水素/水素の混合ガス流通下	
温度：ステップ昇温	
100℃にて2hr	
250℃にて2hr	
350℃にて2hr	

【0067】触媒の性能評価は、上記の反応条件により運転し、100時間通油後の硫黄含有量を測定し、下記

の式に基づいて反応速度定数を求め、触媒Kの値を10 【0068】
0とした相対評価で行った。結果は表4に示した。 【数1】

$$k = \frac{LHSV}{n-1} \times \{ (1/S_P)^{n-1} - (1/S_F)^{n-1} \}$$

k : 反応速度定数

n : 反応次数

S_F : 原料中の硫黄分

S_P : 生成物中の硫黄分

【0069】

【表4】

実施例	生成油硫黄分 ppm	相対活性%	触媒名
1	211	127	A
2	263	112	B
3	294	105	C
4	259	110	D
5	251	115	E
6	233	120	F
7	229	119	G
8	252	115	H
9	265	110	I
10	289	105	J
比較例			
1	319	100	K
2	381	90	L
3	342	96	M
4	308	102	N
5	388	89	O
6	413	87	P

【0070】また、以上の実施例1～8および比較例1
～6で調製した触媒A～Pを使用して得られた生成油を
GC-AED分析器にかけて残存硫黄分の分析を行っ
た。その結果を表5に示した。

【0071】

【表5】

実施例	(w t p p m)			触媒名
	DBT	4-MDBT	4, 6-DMDBT	
1	10	18	22	A
2	11	17	24	B
3	10	21	29	C
4	11	15	26	D
5	10	20	21	E
6	9	17	24	F
7	9	19	22	G
8	10	17	23	H
9	11	20	28	I
10	12	28	38	J
比較例				
1	15	33	52	K
2	16	34	44	L
3	13	33	42	M
4	10	36	47	N
5	9	35	43	O
6	17	39	50	P
原料油	521	374	240	

【0072】

【発明の効果】本発明の触媒によれば、反応条件、速度定数から求めた脱硫比活性が、従来の触媒に比較して著

しく高く、またタングステンの優れた水素化能力により、難脱硫性硫黄化合物にも優れた脱硫性能を発揮することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 千代田 修
埼玉県幸手市上高野1641-503

(72)発明者 薄井 一司
千葉県野田市岩名1-62-10